

□ Japan Patent Office(JP) □ Patent application publication
□ Unexamined patent publication bulletin(A) JP10-101787

43. Publication date 21/04/1998

51 Int. Cl. ⁵	Identification No.	FI
C08 G 64/16		C08 G 64/16
64/30		64/30
64/40		64/40
G02B 1/04		G02B 1/04
G11B 7/24	G11B 7/24	526G

Request for Examination Yet not requested No. of claims 9 (Total pages 12)

(21) Application No. JO08-258657

(22) Application date 30/09/1996

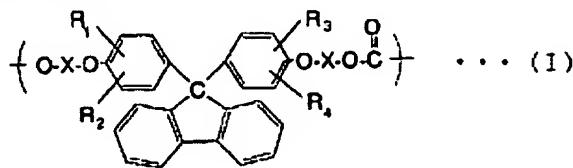
(71) Applicant 000003001

54. Title of the Invention Polycarbonate and manufacturing method thereof

(57) [Abstract]

[Problem] The objective is to provide polycarbonate and its manufacturing method that excels in optical characteristics.

[Solution] Polycarbonate comprising repetitive units represented by below mentioned formula (I) having reducing viscosity of 0.2dl/g at 20°C in methylene chloride solution of concentration 0.5 g/dl.

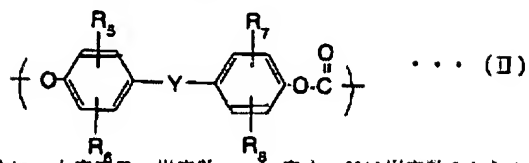
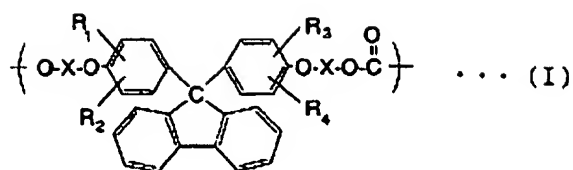


[R1: Alkyl group etc., X: Alkylene group etc.]

Claim(s)

[Claim 1] Polycarbonate comprising repetitive units represented by below mentioned formula (I),

[Formula 1]

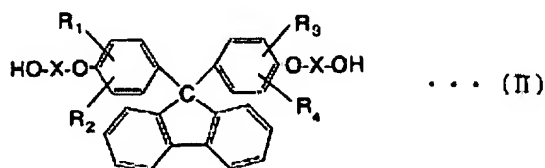


[wherein, R_1 to R_4 independently represents hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, aryl group having 6 to 20 carbon atoms, cycloalkoxy group having 6 to 20 carbon atoms, and aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms. X may be alkylene group having 2 to 10 carbon atoms, arylene group having 6 to 20 carbon atoms, aralkylene having 7 to 12 carbon atoms], having reducing viscosity (η_{sp}/C) of 0.2dl/g at 20°C in methylene chloride solution of concentration 0.5 g/dl.

[Claim 2]

The main compound represented by general formula (II)

[Formula II]



[wherein, R_1 to R_4 independently represents hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, aryl group having 6 to 20 carbon atoms, cycloalkoxy group having 6 to 20 carbon atoms, and aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms. X may be alkylene group having 2 to 10 carbon atoms, arylene group having 6 to 20 carbon atoms, aralkylene having 7 to 12 carbon atoms], is made to react with carbonic ester compound in the presence of polymerization catalyst. After the completion of polymerization, end capping agent and catalyst neutralizer is added.

[Claim 3]

The preparation method mentioned in claim 2, wherein carbonic ester compound is diaryl carbonate series.

[Claim 4]

The preparation method mentioned in claim 2 wherein polymerization catalyst is (i) nitro

group compound, and (ii) alkali metal or/and alkali earth metal compound.

[Claim 5]

The preparation method mentioned in claim 2, wherein polymerization catalyst is a metal compound of any one kind selected from the group of Zn, Ge, and Sn.

[Claim 6]

The preparation method mentioned in claim 3, wherein end-capping agent is diaryl carbonate or aryl ester.

[Claim 7]

The preparation method mentioned in claim 2, wherein polymerization catalyst is (i) nitro group compound, (ii) alkali metal or/and alkali earth metal compound, and (iii) a metal compound of any one kind selected from the group of Zn, Ge, and Sn.

[Claim 8]

The preparation method mentioned in claim 3, wherein catalyst neutralizer is phosphonium sulfonate or/and ammonium salt.

[Claim 9]

An optical material is comprised of polycarbonate mentioned in claim 1.

[Detailed description of the Invention]

[0001]

[Technical field related to the Invention] The invention relates to polycarbonate, specifically it relates to new polycarbonate and its manufacturing method having outstanding optical characteristics as compared to past.

[0002]

[Prior Art] The conventional polycarbonate resin was prepared by reacting 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) and phosgene or carbonate ester compound, such as diphenyl carbonate. When the molding object was obtained by injection molding, it had a problem of large stress optical distortion and because of that double refraction became large.

[0003] In order to reduce double refraction, the process of copolymerizing bivalent phenyl series having substituent group with high polarity in side chain was considered. For example, in kokai no. JP07-109342, the process of copolymerizing bisphenol series having fluorene structure in side chain is mentioned. However, the substance related to outstanding optical characteristics has considerably high viscosity during melting, and thus it is very difficult to manufacture information recording medium, e.g., optical disc. Moreover, this compound shows inflammation as compared to bisphenol A adhered to the surface, and hence handling is the problem. Therefore, it was required to found a manufacturing method of polycarbonate that have outstanding optical characteristics, low

melt viscosity of polymer, and easy handling. Because of this, outstanding optical characteristics were required, polymer with low melt viscosity, and polycarbonate that can be handled easily was demanded.

[0004]

On the other hand, when polycarbonate resin is obtained by transesterification reaction, it is difficult to obtain the polycarbonate with good hue as reaction products are heated for a longer time. If obtained resin is remelted at high temperature for molding, the problem of retention or low polymerization rate arises, and in order to solve the problem a technology was required.

[0005]

[Problem to be solved by the Invention]

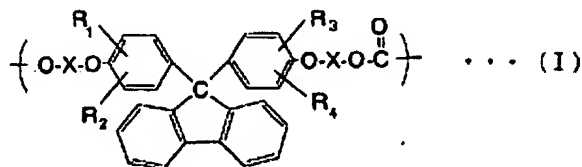
The invention uses the compound that does not react while adhesion and is easy to handle. The objective is to provide a polycarbonate with outstanding optical characteristics and melt viscosity, and its preparation method thereof. Specifically, it is characterized by copolymerizing specific bivalent alcohol having fluorene structure in side chain. Polycarbonate provided by the invention is ideal to use for optical material, e.g., optical disc substrate.

[0006]

[Steps to solve the problem] The inventor made a diligent research and found that the copolymerization of bivalent alcohol series can solve the above-mentioned problem. In other words, polycarbonate comprising repetitive units represented by below mentioned formula (I),

[0007]

[Formula 3]



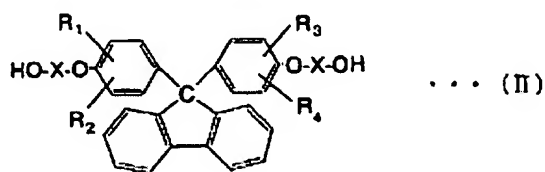
[0008]

[Wherein, R₁ to R₄ independently represents hydrogen atom, alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms, cycloalkyl group having 6 to 20 carbon atoms, aryl group having 6 to 20 carbon atoms, cycloalkoxy group having 6 to 20 carbon atoms, and aryloxy group having 6 to 20 carbon atoms. X may be alkylene group having 2 to 10 carbon atoms, arylene group having 6 to 20 carbon atoms, aralkylene

having 7 to 12 carbon atoms], having reducing viscosity (η_{sp}/C) of 0.2dl/g at 20°C in methylene chloride solution of concentration 0.5 g/dl. The main compound represented by general formula (II)

[0009]

[Formula 4]



[0010]

[wherein, the symbols are same as formula (I).], is made to react with carbonic ester compound in the presence of polymerization catalyst. After the completion of polymerization, end capping agent and catalyst neutralizer is added.

[0011]

The examples for formulas (I), and (II) are given as follows. The examples for alkyl group R_1 to R_4 are methyl, normal or isopropyl group, tertiary butyl group, tertiary amyl group, hexyl, octyl, nonyl, dodecyl, pentadecyl, $\square\square\square\square\square$, etc. But, in order to obtain polymers with high heat resistance and high reactivity during manufacturing, alkyl group with 1 to 4 carbon atoms are preferred, more preferably isopropyl group or tertiary butyl group.

[0012]

As alkoxy group, methoxy, ethoxy, pentyloxy, hexyloxy, etc. are mentioned. In this case also, alkyl group with 1 to 4 carbon atoms are preferred, specifically methoxy because of the same reason as mentioned above.

[0013]

As cycloalkyl group, the substituent group cyclohexyl or cyclooctyl group is mentioned. In case of alkoxy group, cyclohexyl group is preferred because of the same reason.

[0014]

As cycloalkoxy group, cyclohexyloxy group is mentioned.

[0015]

Phenyl, methylphenyl, ethylphenyl, tertiary butylphenyl, etc. are the examples of aryl group. But phenyl group is preferred from the viewpoint of high flowability and high reactivity during manufacturing of the obtained polymer.

[0016]

As aryloxy group, phenoxy or naphthyloxy group is mentioned.

[0017]

The examples of X alkylene group having 2 to 10 carbon atoms are ethylene, propylene, hexylene, etc.. As arylene group with 6 to 12 carbon atoms, phenylene, naphthylene, etc. are given. As aralkylene group with 7 to 12 carbon atoms, benzylene, xylene, etc. are given.

[0018]

The reducing viscosity (η_{sp}/C) of polycarbonate is 0.2dl/g at 20°C in methylene chloride solution of concentration 0.5 g/dl, preferably 0.2 to 1.0 dl/g.

[0019]

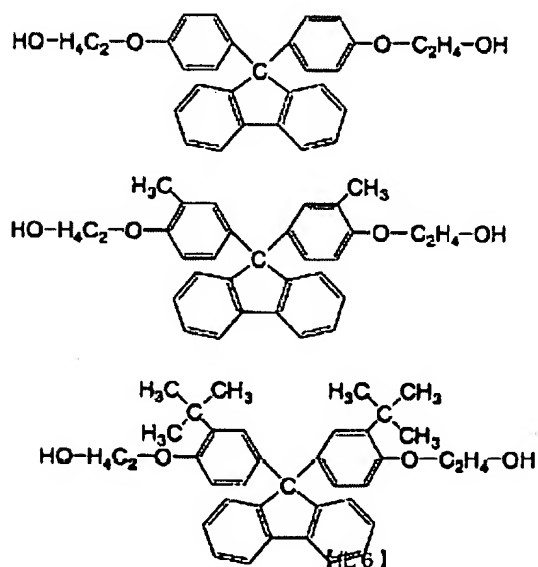
The repetitive unit represented by formula (I) can be of atleast one kind. The invention is characterized by comprising repetitive unit represented by formula (I), and contains other repetitive unit of atleast one kind less than 10 mole%, preferably less than 5 mole%. For example, the repetitive unit is obtained by copolymerizing aliphatic or aromatic diol series or dicarboxylic acid and their ester series.

[0020]

polycarbonate is obtained by reacting compound represented by formula (II) and ester carbonate compound. The examples of compound represented by formula (II) are given below.

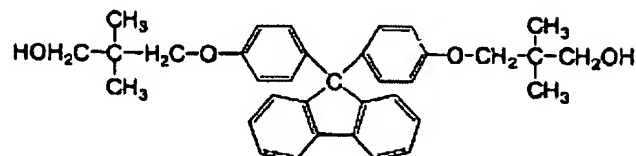
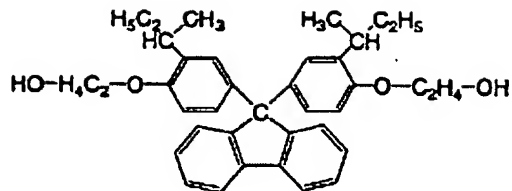
[0021]

[Formula 5]



[0022]

[Formula 6]

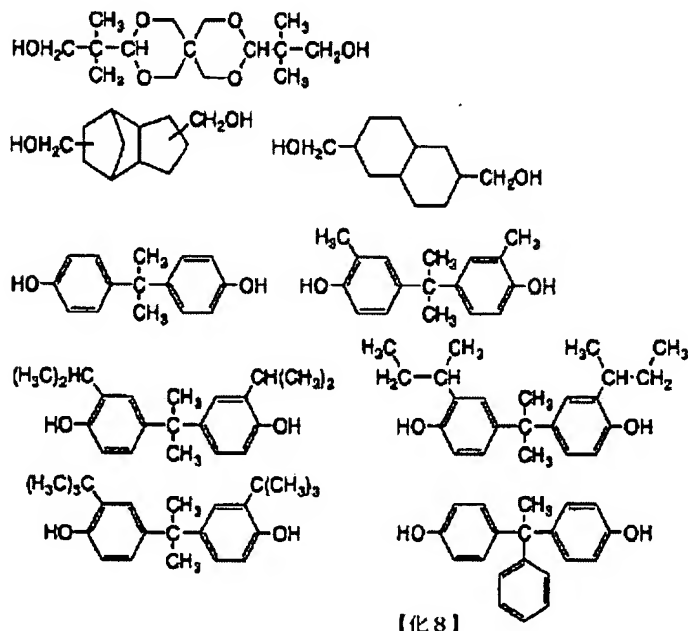


[0023]

The polycarbonate of the invention can be manufactured by reacting bivalent alcohol represented by formula (II) and carbonate ester compound. The compound reacted with bivalent alcohol and carbonate ester compound is copolymerized by less than 10 mole% as other component. For example, aliphatic or aromatic diol series or dicarboxylic acid. The compound other than compound represented by formula (II) are given below.

[0024]

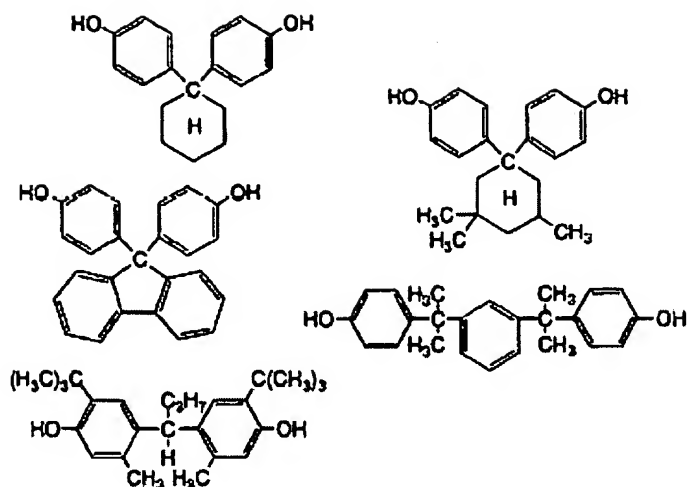
[formula 7]



[化8]

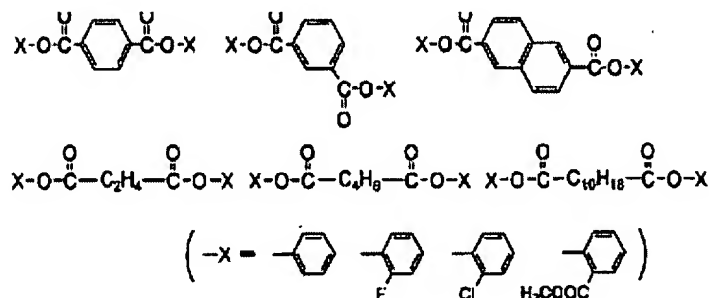
[0025]

[Formula 8]



[0026]

[Formula 9]



[0027]

The kinds of carbonate ester compound used in the invention can be selected in accordance with the polymerization method of polycarbonate, e.g., in case of polycarbonate prepared by transesterification reaction, diaryl carbonate, such as diphenyl carbonate, di-p-tolylcarbonate, phenyl-p-tolylcarbonate, di-p-chlorophenylcarbonate, or dinaphthyl carbonate, etc. can be used.

[0028]

Furthermore, in interface polymerization, the halogenated compound of carbonate, such as phosgene, bromo phosgene can be used. Amongst these, it is preferred to use diphenyl carbonate in transesterification reaction.

[0029]

Transesterification reaction preparation method using diphenyl carbonate is preferred from the viewpoint of cost and simple process. Even if the transesterification process has the problem of hue or heat stability, it can be solved by combining with polymerization catalyst, end capping agent and neutralizer.

[0030]

As polymerization catalyst, catalyst combined with (i) nitro group compound, and (ii) alkali metal or/and alkali earth metal compound, (iii) a metal compound of any one kind selected from the group of Zn, Ge, and Sn can also be used from the viewpoint of hue or heat stability and polymerization rate. Furthermore, a catalyst comprising (i) nitro group compound, (ii) alkali metal or/and alkali earth metal compound, and (iii) a metal compound of any one kind selected from the group of Zn, Ge, and Sn can be used.

[0031]

Tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide, tetrabutyl ammonium hydroxide, trimethylpentyl ammonium hydroxide, trimethyl amine, triethylamine, dimethyl pentylamine, triphenyl amine, etc. are the examples of nitro group compound.

[0032]

Sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, lithium carbonate, sodium acetate, potassium acetate, lithium acetate, sodium stearate, potassium stearate, lithium stearate, sodium, potassium, and lithium salts of bisphenol A, sodium benzoate, potassium benzoate, lithium benzoate, etc. are the examples of alkali metal compound.

[0033]

The examples of alkali earth metal compound are calcium hydroxide, barium hydroxide, magnesium hydroxide, strontium hydroxide, calcium hydrogen carbonate, barium hydrogen carbonate, magnesium hydrogen carbonate, strontium hydrogen carbonate, calcium carbonate, barium carbonate, magnesium carbonate, strontium carbonate, calcium acetate, barium acetate, magnesium acetate, strontium acetate, calcium stearate, barium stearate, magnesium stearate, strontium stearate, etc..

[0034]

The amount of polymerization catalyst used in the invention is 1×10^{-7} to 1×10^{-4} , preferably 1×10^{-6} to 5×10^{-5} per 1 mole of entire dihydroxy compound in case of alkali metal and alkali earth metal compound. In case of nitro group compound, 1×10^{-5} to 1×10^{-3} , preferably 1×10^{-5} to 5×10^{-4} per 1 mole of entire dihydroxy compound.

[0035]

As zinc compound, $\text{Zn}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)_2$, ZnO, etc. are given. The examples of germanium compound are GeO, $\text{Ge}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, etc.. As tin compound, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$, SnO, etc. are listed.

[0036]

In case of metal compound selected from the group of metals Zn, Ge, and Sn, 1×10^{-5} to 5×10^{-3} , preferably 1×10^{-5} to 1×10^{-3} per 1 mole of entire dihydroxy compound.

[0037]

In the preparation method of polycarbonate, in order to improve hue and heat stability, it is preferred to use end capping agent to end cap the hydroxide group of polymer after polymerization.

[0038]

As end capping agent, any well known end capping agent can be used. But, in order to improve hue or reactivity, specifically diaryl carbonate series or aryl ester series can be used.

[0039]

Diphenyl carbonate or dinaphthyl carbonate, methylphenyl phenylcarbonate, ethylphenyl phenylcarbonate, octylphenyl phenylcarbonate, dicumyl carbonate, ditolyl carbonate, other carbonate series with alkyl group, or diaryl carbonate series with electronegativity are given as the examples of diaryl carbonate.

[0040]

As arylester series, aryl ester derived from aromatic carboxylic acid with 7 to 20 carbon atoms and phenyl series, aryl ester derived from aliphatic carboxylic acid with 1 to 20 carbon atoms and phenol series. Amongst the above mentioned ester series, aryl ester with active electronegative group in phenolic aromatic environment is preferred.

[0041] Here the active diaryl carbonate and aryl ester are bonded with electronegative group in an aromatic environment, and because of this, diaryl carbonate and aryl ester has increased electrophilicity of carbonyl bond or ester part.

[0042] During this time, electronegative group can be 1 or 2. In case of atleast 2 groups, all can be same or different. Further, in case of diaryl carbonate series, one of the electronegative group can be aryl group, or both.

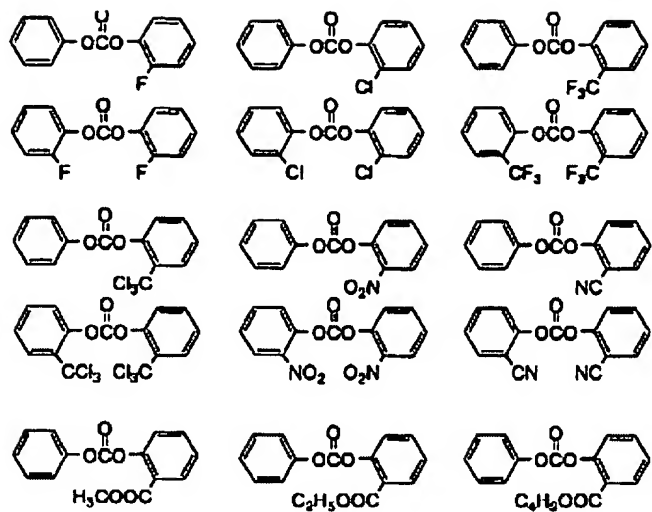
[0043] Halogen atom, haloalkyl group, alkoxy carbonyl group, nitro group, cyano group, substituted phenyl group are the examples of electronegative group.

[0044]

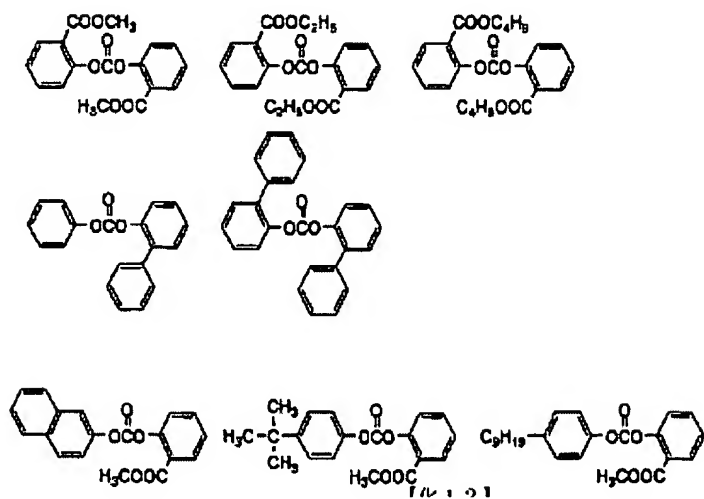
The substituent group is attached at ortho position with respect to carbonate or ester bond. But, it is preferred to be attached at meta or para position because of high reactivity. The following compounds are given as the examples.

[0045]

[Formula 10]



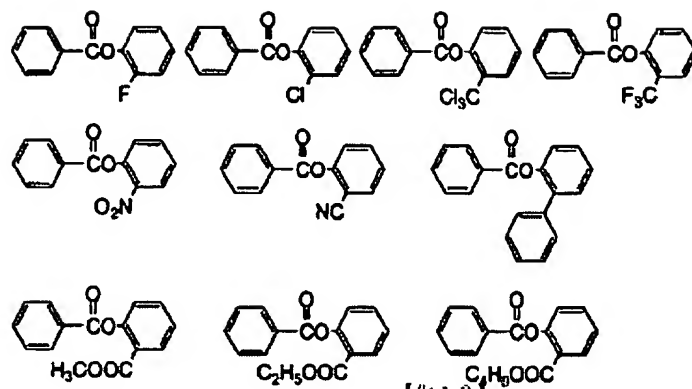
[0046]



[Formula 11]

[0047]

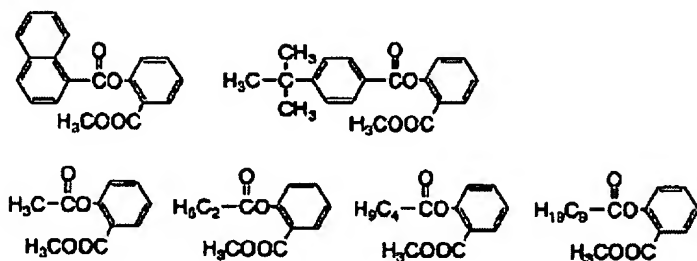
[Formula 12]



1

[0048]

[Formula 13]



[0049]

In the invention, the preferred end capping agents are diaryl carbonate series or ary-lester series, more preferably diaryl carbonate or ary-lester series with active electronegative group. An electronegative group is substituted at ortho position with respect to carbonate or ester bond. The most preferred are diaryl carbonate series or ary-lester series.

[0050]

The amount of end capping agent is 0.1 to 10 parts molar, preferably 0.3 to 5 parts molar, most preferred 0.5 to 2 parts molar with respect to end capping group of polymer after the completion of polymerization.

[0051]

The temperature while adding end-capping agent is based on the copolymer used, but, generally, it is 200 to 300°C, preferably 220 to 280°C. if the temperature is less than this range, it affects the reaction time, and if exceeds the above range, the polymer is disintegrated, and coloring occurs, hence undesirable.

[0052]

The pressure inside the reactor during the addition of end capping agent is usually less than 100 Torr, preferably less than 50 Torr, and most preferred less than 10 Torr. Generally, it is preferred in the range of 0.01 to 100 Torr.

[0053]

The pressure inside the end capping reactor is usually less than 100 Torr, preferably less than 10 Torr, and most preferred less than 1 Torr. The reaction time is, generally, 1 to 60 mins, preferably 1 to 40 mins.

[0054]

In the invention, it is desirable to use catalyst neutralizer after the completion of polymerization. The catalyst neutralizer neutralizes, deactivate the activity of polymerization catalyst partially or completely during the manufacturing of polycarbonate.

[0055]

As the process of addition of polymerization catalyst, e.g., it is desirable to be added in the molten form to the reaction product polycarbonate. After the pelletization of polycarbonate, it can be remelted and can be added. According to the inventor, it can also be added to the molten polycarbonate reaction product inside the reactor or extruding machine after the polymerization. It can also be added to the polycarbonate obtained after the polymerization, which is passed through the reactor to extruding machine for palletizing, and further neutralizer can be kneaded together.

[0056]

As catalyst neutralizer, phosphonium sulfonate and/or ammonium sulfonate are preferred to use from the viewpoint of improving the physical properties, such as color or heat resistance of obtained polymer. Amongst these, tetrabutyl phosphonium dodecylbenzene sulfonate or tetrabutyl ammonium paratoluene sulfonate are preferred.

[0057]

In the invention, the order of addition of end capping agent and catalyst neutralizer is such that the reaction is carried out for some fixed interval of time after the addition of end capping agent, and further catalyst neutralizer is added to it.

[0058]

In the above-mentioned process, a new copolymer is obtained, but when various molding objects are fabricated using it, it is required to use well known antioxidants, UV absorbent, mold release agent, etc..

[0059]

[Embodiment(s)]

The invention is explained with the help of embodiments and comparative examples.

[0060]

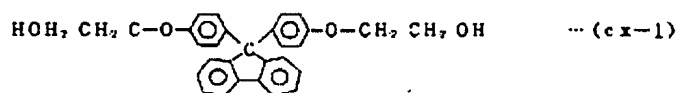
[Embodiment 1]

439 parts by weight 2,2'-[9H-fluorene-9-ylidenebis(4,1-phenyleneoxy)]-bis ethanol represented by below mentioned formula (ex-1) and 214 parts by weight diphenyl

carbonate and 4.0×10^{-4} parts by weight tetramethyl ammonium hydroxide is put in the reactor equipped with stirrer, dryer, and compressor, and was melted at 140°C after nitrogen exchange. After agitating for 30 mins, the internal temperature was increased to 180°C and pressures was reduced to 100 mmHg, and produced phenol was filtered out after carrying the reaction for 30 mins.

[0061]

[Formula 14]



[0062]

Subsequently, the temperature was raised to 200°C and pressure was reduced slowly. At 50 mmHg, the reaction was carried out for 30 mins. and phenol was filtered out.

Furthermore, the temperature was raised to $220^{\circ}\text{C}/30\text{mmHg}$, pressure was reduced, at the same temperature and pressure, and further temperature was raised to $240^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$, pressure was reduced, and again temperature was raised to $260^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$, pressure was reduced, and repeatedly reaction was carried out. In the end the reaction was carried out for 1 hr. after increasing the temperature to $260^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$.

[0063]

After that, nitrogen exchange was done inside the reactor, 0.3 parts by weight bis(2-methoxycarbonyl phenyl)carbonate was added as end capping agent, pressure was reduced after agitating for 5 mins., and finally it was agitated 30 mins. after increasing the temperature to $260^{\circ}\text{C}/1\text{mmHg}$. After that, nitrogen exchange was done inside the reactor, 1.2×10^{-2} parts by weight tetrabutyl phosphonium dodecylbenzenesulfonate was added as neutralizer and agitated. After carrying out the polymerization under above-mentioned conditions, the melt viscosity of reaction product was less, and reaction was carried out successfully.

[0064]

The obtained polycarbonate had reducing viscosity $[\eta_{sp}/C]$ of 0.55 dl/g in methylene chloride solution at 20°C . the glass transition temperature of above mentioned polymer was 145°C . Further, a film of thickness 100 μm of obtained polycarbonate was prepared, and optical elastic constant was found to be $32 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ measured by optical elastic measuring apparatus (PA-150). Further, using molding piece, anti drying test (150°C , 10 days) was carried out, and goods results were obtained without any color change.

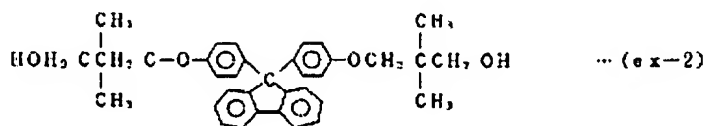
[0065]

[Embodiment 2]

The process were carried out same as embodiment 1 using 523 parts by weight 2,2'-[9H-fluorene-9,9'-diylidene bis(4,1-phenyleneoxy)]-bisneopentylalcohol.

[0066]

[Formula 15]



[0067]

The obtained polymer had reducing viscosity $[\eta_{sp}/C]$ of 0.58 dl/g in methylene chloride solution at 20°C. The glass transition temperature of above-mentioned polymer was 140°C, and optical elastic constant was $30 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$.

[0068]

[Embodiment 3]

The operations were carried out same as embodiment 1 using 0.12 parts by weight $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ as polymerization catalyst.

[0069]

The obtained polycarbonate had reducing viscosity $[\eta_{sp}/C]$ of 0.55 dl/g in methylene chloride solution of concentration 0.5 g/dl at 20°C. The glass transition temperature of above-mentioned polymer was 144°C, and optical elastic constant was $34 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$.

[0070]

[Comparative example 1]

The operations were carried out same as embodiment 1 using 228 parts by weight 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. The obtained polycarbonate had reducing viscosity $[\eta_{sp}/C]$ of 0.55 dl/g, glass transition temperature was 143°C, optical elastic constant was $79 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$, and absorption rate was 0.29%

[0071]

[Comparative example 2]

The operations were carried out same as embodiment 1 using 350 parts by weight 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorine. The reaction was carried out in the same order, but in the middle of the reaction, the melt viscosity of reaction product became high, (atleast 50,000 poise at 280°C) and was not agitated sufficiently to not to exceed the agitating power of the reactor, and hence reaction was not proceeded further. At that time, the reducing viscosity of reaction product was 0.11 dl/g, and polymer was not obtained.

[0092]

[Result of the Invention]

The polycarbonate excels in heat resistance and mechanical strength, and has low optical elastic constant, outstanding hue or heat stability, and is ideal for optical medium, e.g., optical disc, as compared to conventional polycarbonate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101787

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 G 64/16		C 0 8 G 64/16
64/30		64/30
64/40		64/40
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04
G 1 1 B 7/24	5 2 6	G 1 1 B 7/24 5 2 6 G
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)		

(21)出願番号 特願平8-258657

(22)出願日 平成8年(1996)9月30日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 篠原 啓介

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(72)発明者 阿部 正典

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(72)発明者 船越 渉

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

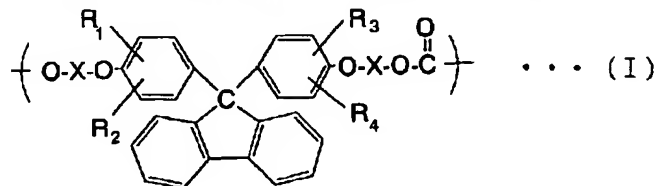
(54)【発明の名称】 ポリカーボネートおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、光学特性に優れたポリカーボネートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、下記式(I)で表される繰り*

*返し単位から主としてなり、塩化メチレンを溶媒として
0.5 g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度が
0.2 dl/g以上であるポリカーボネートおよびその
製造方法である。



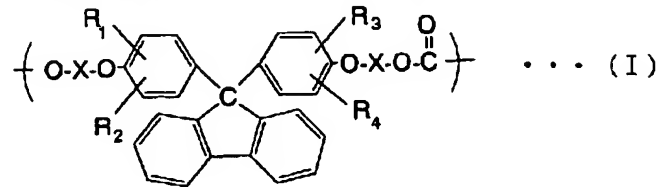
[R₁ : アルキル基等、X : アルキレン基等]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)で表される繰り返し単位が*

*ら主としてなり、

【化1】

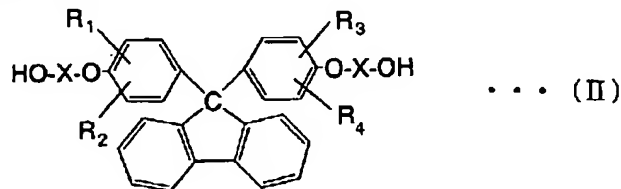


【式中R₁～R₄はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシル基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシル基、炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。Xは炭素数2から10のアルキレン基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から12のアラルキレン基を

※ン基を表す。】、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度(η_{sp}/c)が0.2dl/g以上であるポリカーボネート。

【請求項2】 主として下記式(II)で表される化合物を、

【化2】



【式中R₁～R₄はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシル基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシル基、炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。Xは炭素数2から10のアルキレン基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から12のアラルキレン基を表す。】、重合触媒の存在下、炭酸エステル形成性化合物と反応させ、重合終了後、末端封止剤および触媒中和剤を添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】 炭酸エステル形成性化合物が、ジアリールカーボネート類である請求項2に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】 重合触媒が、(i)含窒素塩基性化合物および(ii)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属化合物からなる触媒である請求項2に記載の製造方法。

【請求項5】 重合触媒が、(iii)Zn、GeおよびSnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物である請求項2に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項6】 末端封止剤が、ジアリールカーボネート類あるいはアリールエステル類であることを特徴とする請求項2に記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項7】 重合触媒が、(i)含窒素塩基性化合物、(ii)アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属化合物および(iii)Zn、GeおよびSnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物である請求

項2記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項8】 触媒中和剤が、スルホン酸ホスホニウム塩および/またはアンモニウム塩である請求項2記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項9】 請求項1に記載のポリカーボネートからなる光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なポリカーボネートに関し、詳しくは従来に比べて光学特性にすぐれたポリカーボネートおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成性化合物と反応させて製造される従来のポリカーボネート樹脂は、射出成形により成形品を得た場合応力光学歪みが大きく、そのため複屈折が大きくなるという問題がある。

【0003】複屈折を小さくする方法として、側鎖方向に分極率の大きな置換基を有する2価のフェノール類を共重合することが検討されている。例えば特開平7-109342号公報には、側鎖にフルオレン構造を有するビスフェノール類の共重合が報告されている。しかしながら、この共重合体は光学物性に関して優れてはいるものの、熔融時の粘度は極めて高く、実際に光ディスクなどの情報記録媒体用ディスクを成形するのは困難である。またこの化合物は皮膚に付着するビスフェノールAと比べ基が強い炎症を起し、その取り扱いには安全

上問題がある。そのため優れた光学特性を生かしながら、ポリマーの熔融粘度が低く、またハンドリング上の問題のないポリカーボネート類の製造法の確立が望まれている。

【0004】一方、ポリカーボネート樹脂をエステル交換法により得ようとした場合、反応物は長時間の熱履歴を受け色調の良いものが得られにくい傾向がある。得られた樹脂を成形加工するために高温で再熔融すると、滞留ヤケや重合度の低下などが生じるという問題も起こり、これらを解決するための技術の確立が必要とされて 10 いる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、皮膚付着時のかぶれなどが起きにくく取り扱いやすい化合物を用い、光学特性に優れかつ成形上の問題のない溶融粘度を*

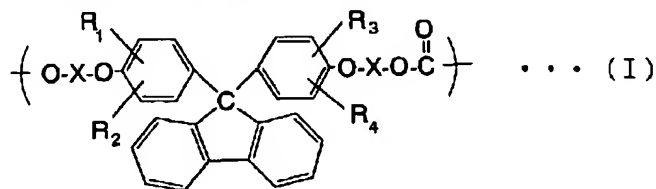
＊有するポリカーボネートおよびその製造方法を提供することを目的とする。より具体的には側鎖フルオレン構造を有する特定の２価のアルコール類を共重合することを特徴とするものである。本発明の提供するポリカーボネートは例えば光ディスク基板をはじめとした光学用材料に好適である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の２価アルコール類を重合することにより上記課題を解決し得ることを見いだした。すなわち本発明は、下記式（１）で表される繰り返し単位から主としてなり、

【0007】

【化3】



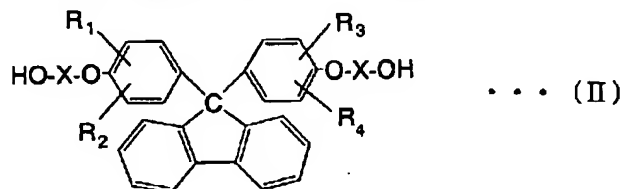
【0008】〔式中R₁、～R_nはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1から20のアルコキシル基、炭素数6から20のシクロアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数6から20のシクロアルコキシル基、炭素数6から20のアリールオキシ基を表す。Xは炭素数2から10のアルキレン基、炭素数6から12のアリーレン基、炭素数7から1※

※ 2 のアラルキレン基を表す。]

塩化メチレンを溶媒として0.5 g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度(η_{sp}/c)が0.2 dl/g以上であるポリカーボネートである。また、本発明は、主として下記式(II)で表される化合物を、

【0009】

【化4】



【0010】[ただし式(II)中の各記号は、式(I)と同じものを表す。]

重合触媒の存在下、炭酸エステル形成性化合物と反応させ、重合終了後、末端封止剤および触媒中和剤を添加することを特徴とするポリカーボネートの製造方法である。

【0011】式(Ⅰ)および(Ⅱ)において、 $R_1 \sim R_4$ のアルキル基として、メチル基、ノルマルまたはイソプロピル基、第3級ブチル基、第3級アミル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、ペンタデシル基、エイコサニル基などが挙げられるが、得られるポリマーの耐熱性とポリマー製造時の反応性が高いという点から炭素数1から4のものがより好ましく、特にイソプロピル基や第3級ブチル基を好ましい例として挙げることができる。

【0012】アルコキシシル基としてはメトキシ基 エト 50

キシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられるが、上述と同様の理由から炭素数1から4のものがより好ましく、特にメトキシ基を好ましい例としてあげることができる。

【0013】シクロアルキル基としては置換されてもよいシクロヘキシル基やシクロオクチル基などが上げられるが、アルコキシル基の場合と同様の理由によりシクロヘキシル基が特に好ましい。

【0014】シクロアルコキシ基としてはシクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。

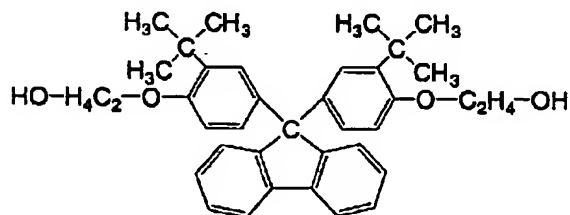
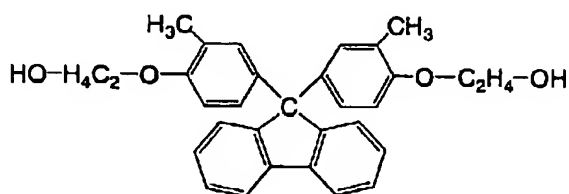
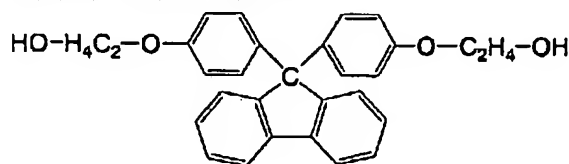
【0015】アリアル基としてはフェニル基をはじめ、メチルフェニル基、エチルフェニル基、第3級ブチルフェニル基などの置換されてもよいフェニル基やナフチル基、トリル基などが挙げられるが、得られたポリマーの流動性とポリマー製造の反応性がともに高い点からフェニル基がより好ましい。

【0016】アリールオキシ基としてはフェノキシ基やナフチルオキシ基などが挙げられる。

【0017】Xの炭素数2から10のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、ヘキシレン基等が挙げられる。炭素数6から12のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基等が挙げられる。炭素数7から12のアラルキレン基としてはベンジレン、キシリレン基等が挙げられる。

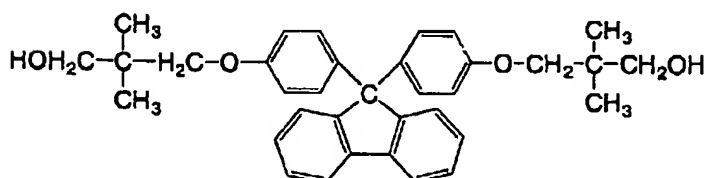
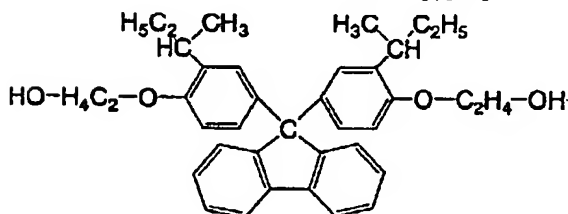
【0018】本発明のポリカーボネートは、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度(η_{sp}/c)が0.2dl/g以上である。通常は0.2~1.0dl/gのものが好ましく使用できる。

【0019】本発明において、式(I)で表される繰り*



【0022】

※ ※ 【化6】



【0023】本発明のポリカーボネートは、式(II)で表される2価アルコール類と、炭酸エステル形成性化合物とを反応せしめることにより製造することができる。

2価アルコール類あるいは炭酸エステル形成性化合物

* 返し単位を種類以上使用しても良い。また、本発明は式(I)で表される構造を主たる繰返し単位とすることを特徴としているが、10モル%未満、好ましくは5モル%未満の割合で他の繰返し単位を1種類以上含有してもよい。例えば脂肪族あるいは芳香族のジオール類やジカルボン酸またはそのエステル類を共重合することにより形成される繰返し単位などが挙げられる。

【0020】本発明のポリカーボネートは式(II)で表される化合物を炭酸エステル形成性化合物と反応せしめ製造する。式(II)で表される化合物の具体例として以下の化合物が挙げられる。

【0021】

【化5】

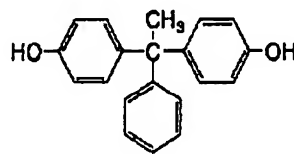
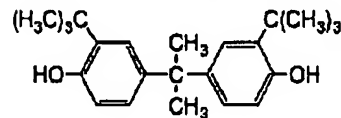
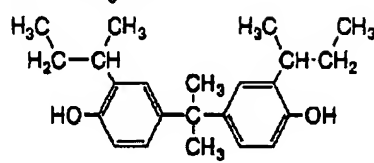
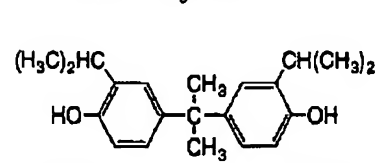
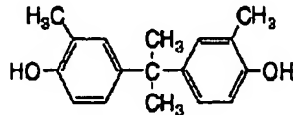
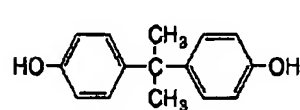
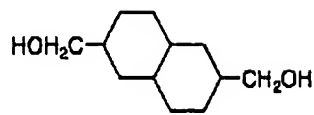
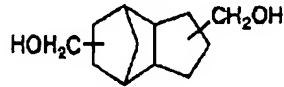
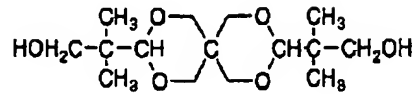
物と反応する化合物を他の成分として10モル%未満の割合で1種類以上共重合しても良い。例えば、脂肪族あるいは芳香族のジオール類やジカルボン酸またはそのエステル類などが挙げられる。式(II)で表される化合物

物以外の成分として以下の化合物が挙げられる。

*【化7】

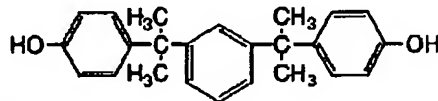
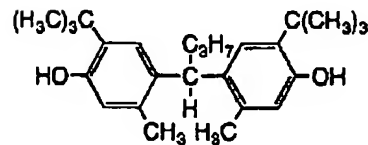
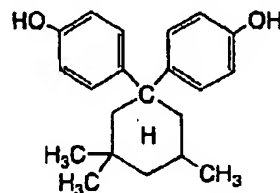
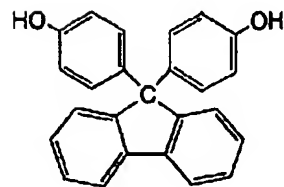
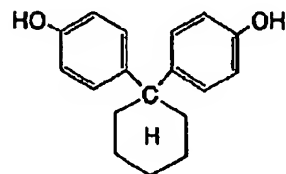
【0024】

*



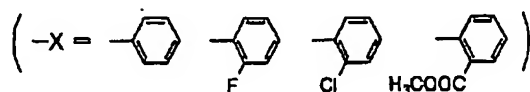
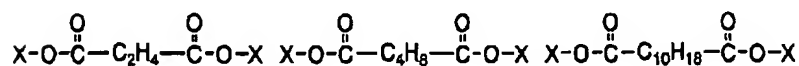
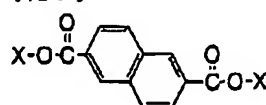
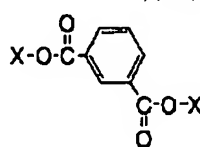
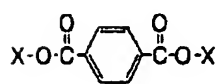
【0025】

※ ※【化8】



【0026】

★ ★【化9】



方法に応じて適宜選定すればよい。例えばエステル交換法でポリカーボネートを製造する場合は、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネートあるいはジナフチルカーボネートなどのジアリルカーボネート等が好ましく使用される。

【0028】界面重合法の場合、ホスゲン、ブロムホスゲンなどの炭酸のハロゲン化物などが好ましく使用される。これらのうちエステル交換法でポリカーボネートを製造し炭酸エステル形成性化合物としてジフェニルカーボネートを使用することが好ましい。

【0029】ジフェニルカーボネートを用いたエステル交換法はコスト面やプロセスが簡略であるなどの面から好ましい製造法である。エステル交換法は高温でポリマーを製造するため色相や熱安定性に問題がある場合があるが、重合触媒、末端封止剤および触媒中和剤を組み合わせることで使用することにより解決することができる。

【0030】重合触媒としては、色相や熱安定性または重合速度が大きい点から、(i) 含窒素塩基性化合物および(ii) アルカリおよび/またはアルカリ土類金属化合物を組み合わせるものまた、(iii) Zn、GeおよびSnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物を用いることもできる。さらに、(i) 含窒素塩基性化合物、(ii) アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属化合物および(iii) Zn、GeおよびSnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属化合物からなる触媒を使用することもできる。

【0031】含窒素塩基性化合物としては例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどが挙げられる。

【0032】アルカリ金属化合物としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ビスフェノールAのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウムなどが挙げられる。

【0033】アルカリ土類金属化合物としては例えば、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリ

ン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが挙げられる。

【0034】本発明におけるこれらの重合触媒の使用量は、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物の場合は、全ジヒドロキシ化合物1モルに対し $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ 当量の範囲で選ばれる。また含窒素塩基性化合物を使用する場合は全ジヒドロキシ化合物1モルに対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0035】亜鉛化合物としては、 $Zn(OC(=O)CH_3)_2$ 、 ZnO などが挙げられる。ゲルマニウム化合物としては、 GeO 、 $Ge(O-n-C_4H_9)_2$ などが挙げられる。スズ化合物としては、 $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 SnO などが挙げられる。

【0036】Zn、Ge、Snの中から選ばれる金属化合物を使用する場合は、全ジヒドロキシ化合物1モルに対し $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ 当量、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0037】本発明の製造方法においては、ポリカーボネートの色相および熱安定性を改善するために、重合後ポリマー末端水酸基を封止する作用のある剤(末端封止剤)を使用することが好ましい。

【0038】使用される末端封止剤としては、色相や反応性が優れていることから特にジアリルカーボネート類やアリールエステル類などが好ましく用いられる。

【0039】ジアリールカーボネート類としては、例えばジフェニルカーボネートやジナフチルカーボネート、メチルフェニルフェニルカーボネート、エチルフェニルフェニルカーボネート、オクチルフェニルフェニルカーボネート、ジクミルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのアルキル基を有するカーボネート類や、電子吸引性基で活性化されたジアリールカーボネート類などが挙げられる。

【0040】アリールエステル類としては、炭素数7から20の芳香族カルボン酸とフェニル類から誘導されるアリールエステル類、炭素数1から20の脂肪族カルボン酸とフェノール類から誘導されるアリールエステル類、また上記エステル類のうちフェノール類の芳香環上に電子吸引性基を有し活性化されたアリールエステル類などが好ましい。

【0041】ここでいう活性化されたジアリルカーボネート類およびアリールエステル類とは、芳香環に電子吸引性基が結合し、このためにカルボニル結合部またはエステル部の求電子性が増したジアリールカーボネート類およびアリールエステル類を意味する。

【0042】このとき、電子吸引性基は1つないしは2つ以上あっても良い。2つ以上ある場合は、それぞれ同一でも良いしが異なっても良い。またジアリールカーボネート類の場合には電子吸引性基は一方のアリール

基のみについても良いし、両方についても良い。

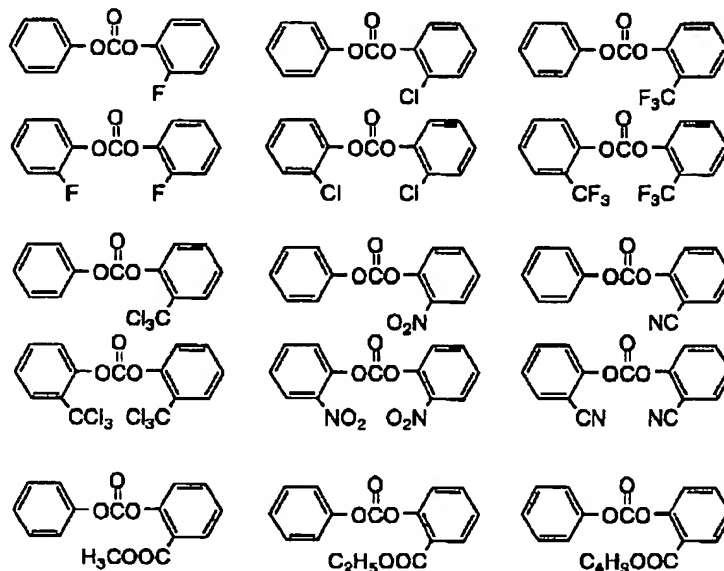
【0043】電子吸引性基としてはハロゲン原子、ハロアルキル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、置換されても良いフェニル基などが挙げられる。

【0044】さらに置換基がカーボネート結合あるいはエステル結合に対してオルト位に位置しているものがメ*

* タ体およびバラ体と比較して反応性が高い点からより好ましい。その例として下記のような化合物が例示できる。

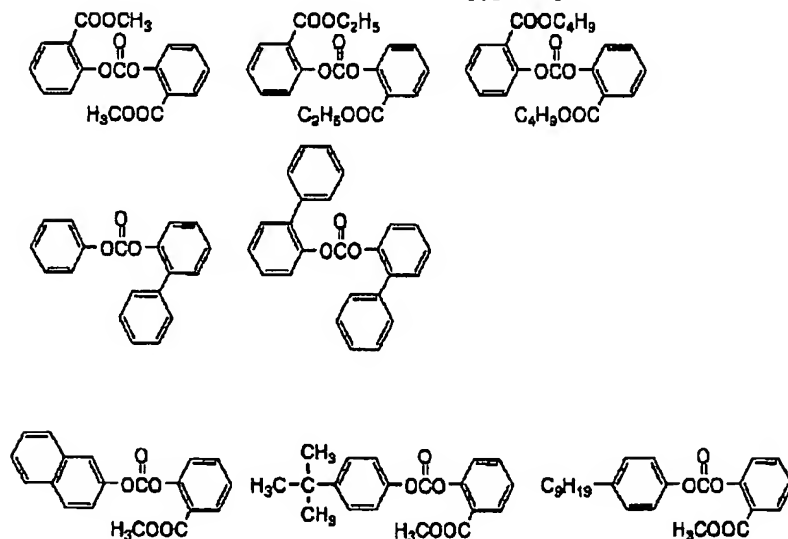
【0045】

【化10】



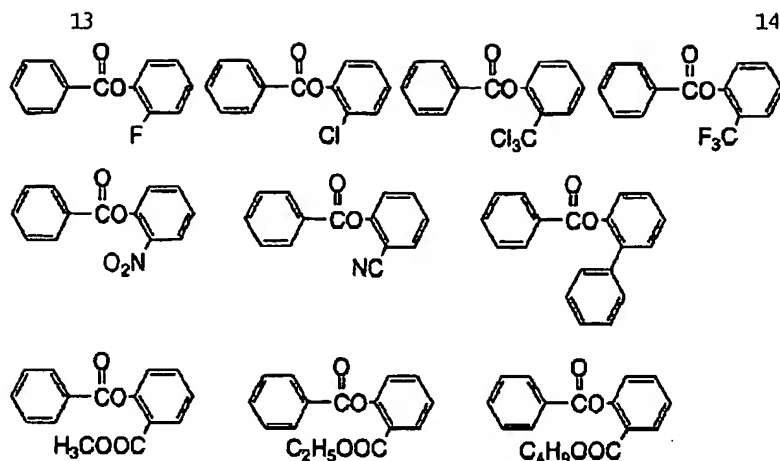
【0046】

※ ※ 【化11】



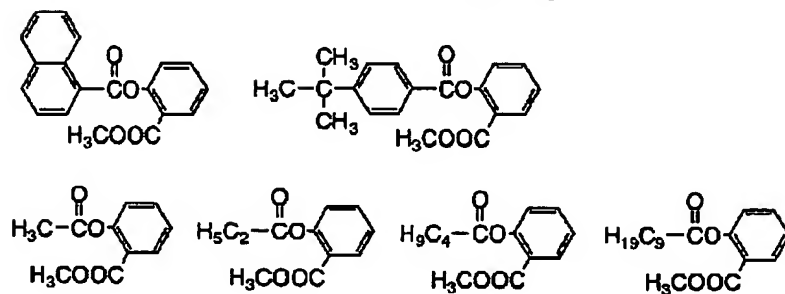
【0047】

40 【化12】



【0048】

* * 【化13】



【0049】本発明において、使用する末端封止剤ジアリールカーボネート類やアリールエステル類が好ましく用いられるが、電子吸引性で活性化されたジアリールカーボネート類やアリールエステル類がより好ましく電子吸引性基がカーボネート結合あるいはエステル結合に対してオルト位に位置しているジアリールカーボネート類やアリールエステル類がさらに好ましく用いられる。

【0050】末端封止剤の添加量としては、重合が実施的に終了した段階におけるポリマーの末端水酸基に対して0.1～10倍モル、好ましくは0.3～5倍モル、さらに好ましくは0.5～2倍モル加えることができる。

【0051】末端封止剤を添加する際の温度は、使用する共重合ポリマーの種類にもよるが、200～300℃が好ましく、より好ましくは220～280℃の範囲である。この範囲より低い温度では反応に時間を要し、またこの範囲より高い温度ではポリマーが分解、着色し、好ましくない。

【0052】末端封止剤添加時の反応容器内の圧力条件としては、具体的には100 Torr以下、好ましくは50 Torr以下、さらに好ましくは10 Torr以下である。通常は0.01～100 Torrの範囲で実施することが好ましい。

【0053】末端封止反応の圧力条件としては、常圧でも良いが、好ましくは100 Torr以下、さらに好ましくは10 Torr以下、より好ましくは1 Torr以下である。反応時間としては、通常1～60分、好ましくは1～40分である。

【0054】本発明においては、特に重合終了後に触媒中和剤を適用することが好ましい。本発明における触媒中和剤とは、ポリカーボネート製造時に使用する重合触媒の活性の一部又は全部を中和、失活させるものである。

【0055】触媒中和剤を添加する方法としては、例えば、反応生成物であるポリカーボネートが熔融状態にある間にこれらを添加してもよいし、一旦ポリカーボネートをベレタイズした後、再熔融して添加しても良い。前者においては、重合後に得られる熔融状態にある反応機内または押し出し機内の反応生成物であるポリカーボネートが熔融状態にある間にこれらを添加してもよいし、また重合後得られたポリカーボネートが反応機から押し出し機を通してベレタイズされる間に、触媒中和剤を添加して混練することもできる。

【0056】触媒中和剤としては、得られるポリマーの色相や耐熱性、耐沸水性等の物性の向上に対する効果が大きい点からスルホン酸のホスホニウム塩および／あるいはアンモニウム塩を使用することが好ましい。そのなかでも特に、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩やパラトルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩などが好ましい例として挙げられる。

【0057】また本発明においては、末端封止剤および触媒中和剤の添加順序は、まず、末端封止剤を添加して所定時間反応を行ったのち触媒中和剤を添加する方法が好ましく使用される。

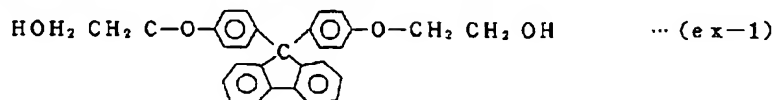
【0058】上記の方法により、本発明の新規共重合体が得られるが、これを用いて各種成型品を成形する場合

に、用途に応じて従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤などの添加剤を加えてもよい。

【0059】

【実施例】次に本発明を実施例および比較例により、さらに詳しく説明する。

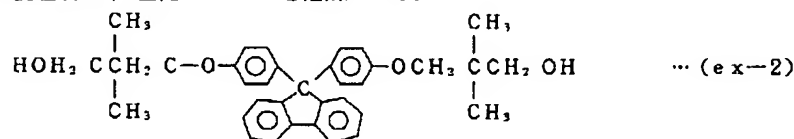
【0060】【実施例1】下記式（ex-1）で表わされる2, 2'-[9H-フルオレン-9-イリデンビス（4, 1-フェニレンオキシ）]-ビスエタノール439重量部とジフェニルカーボネート214重量部および*



【0062】次に200℃に昇温しつつ徐々に減圧し、50mmHgで30分間フェノールを留出せしめ反応させた。さらに220℃/30mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温、同圧で30分、さらに240℃/10mmHg、260℃/1mmHgまで上記と同じ手順で昇温、減圧を繰り返して反応を続行し、最終的に260℃/1mmHg以下で1時間反応せしめた。

【0063】その後装置内を窒素置換し、末端封止剤としてビス（2-メトキシカルボニルフェニル）カーボネート10.3重量部を添加して5分間攪拌したのち徐々に減圧し、最終的に260℃/1mmHgで30分間攪拌した。その後装置内を窒素置換し、中和剤としてドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩1.2×10⁻³重量部を添加し攪拌した。以上の要領で重合を行ったところ、反応物の熔融粘度は低く、重合は順調に進行した。

【0064】得られた重合体は、塩化メチレンを溶媒と※30



【0067】得られた重合体は、塩化メチレンを溶媒とする溶液の20℃における還元粘度[η_{sp}/c]が0.58dl/gであった。また、ガラス転移温度は140℃であり、光弾性係数は30×10⁻¹³cm²/dyneであった。

【0068】【実施例3】重合触媒として、(n-C₄H₉)₂SnO₂・12重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0069】得られた重合体は、塩化メチレンを溶媒として0.5g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度[η_{sp}/c]が0.55dl/gであった。また、重合体のガラス転移温度は144℃であり、光弾性係数は34×10⁻¹³cm²/dyneであった。

【0070】【比較例1】2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン22.8重量部を用いた他は、実施

*テトラメチルアンモニウムヒドロキシド9.1×10⁻³重量部、水酸化ナトリウム4.0×10⁻⁴重量部を、攪拌装置、蒸留器および減圧装置を備えた反応器に仕込み、窒素置換をした後140℃で熔融した。30分攪拌後、内温を180℃に上昇しつつ徐々に減圧し100mmHgで30分間反応させ生成するフェノールを留去した。

【0061】

【化14】

※して0.5g/dl濃度の溶液の20℃における還元粘度[η_{sp}/c]が0.55dl/gであった。また、重合体のガラス転移温度は145℃であった。さらに重合体を厚さ100μmのフィルムに成形し、理研計器製の光弾性係数測定機器（PA-150）で測定したところ光弾性係数は32×10⁻¹³cm²/dyneであった。また成形板を用いて耐乾熱試験（150℃、10日間）を行ったところ着色がほとんどなく良好な結果を得た。

【0065】【実施例2】下記式（ex-2）で表わされる2, 2'-[9H-フルオレン-9-イリデンビス（4, 1-フェニレンオキシ）]-ビスネオペンチルアルコール523重量部を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0066】

【化15】

例1と同様の操作を行った。得られたポリマーの還元粘度は0.55dl/gであり、ガラス転移温度は143℃であった。光弾性係数は79×10⁻¹³cm²/dyneであった。吸水率は0.29%であった。

【0071】【比較例2】9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン350重量部を用いた他は、実施例1と同様の操作を行った。反応は順調に進行したが、途中から反応物の熔融粘度が280℃で5万Poise以上と極めて高くなり、装置の攪拌能力を超えたために攪拌が十分に行われず、その後反応が進行しなかった。このときの反応物の還元粘度を測定したところ0.11dl/gと低い値を示し、ポリマーが得られていないことがわかった。

【0072】

【発明の効果】本発明のポリカーボネートは、従来のポ

リカーボネート樹脂に比べて、十分な耐熱性ならびに機械的強度を有しかつ光弾性係数が小さく、色相や熱安定*

*性にも優れ、光ディスクなどの光学材料基盤に適用しうるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社
岩国研究センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.